

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247546

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

---

(51)Int. Cl. C07D213/79  
C07D241/44  
C07D471/04  
H01L 31/04  
H01M 14/00  
// C07F 15/00

---

(21)Application number : 2000-064059 (71)Applicant : NATL INST OF ADVANCED  
INDUSTRIAL SCIENCE &  
TECHNOLOGY METI  
(22)Date of filing : 08.03.2000 (72)Inventor : SUGIHARA HIDEKI  
HARA KOJIRO  
SAYAMA KAZUHIRO  
ARAKAWA HIRONORI  
ISLAM ASHRAFUL  
ROK PRATAP SING

---

(54) PLATINUM COMPLEX USEFUL AS SENSITIZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new metal complex having a high photoelectric transduction efficiency from a visible light dye-sensitization oxide semiconductor electrode using the metal complex and a solar battery comprising the electrode.

SOLUTION: This platinum complex is represented by general formula (1)  $PtL_1L_2$  (1) [L<sub>1</sub> is a ligand composed of a 2,2'-bipyridine-based compound containing at least one anionic group or a ligand composed of a 1,10-phenanthroline-based compound containing at least one anionic group; L<sub>2</sub> is a dithiolate]. This dye-sensitization oxide semiconductor electrode is obtained by adsorbing the platinum complex on an oxide semiconductor film formed on an electroconductive surface. This solar battery is characterized by comprising the electrode and its counter electrode and a

redox electrolyte to be brought into contact with the electrodes.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A platinum complex expressed with a following general formula (1).

[Formula 1]  $\text{PtL}^1\text{L}^2$  (1)

The inside of [type and  $\text{L}^1$  show the ligand which consists of a 110-phenanthroline system compound containing the ligand or at least one anion group which consists of a 22'-bipyridine system compound containing at least one anion group and  $\text{L}^2$  is a following general formula (a).

[Formula 2]

It is [ whether it is expressed with (R shows among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12 the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyanoo or a hydrogen atom) and ] a following general formula (b).

[Formula 3]

It is [ whether it is expressed with (R shows among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12 the alumino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyanoo or a hydrogen atom) and ] a following general formula (c).

[Formula 4]

It is expressed with (R and  $\text{R}^1$  show among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12 the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyanoo or a hydrogen atom) or is a following general formula (d).

[Formula 5]

The dithio rate expressed with (R and R<sup>1</sup> show among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6cyanoor a hydrogen atom) is shown.]

[Claim 2]A platinum complex expressed with a following general formula (2).

[Formula 6]PtLX<sup>1</sup>X<sup>2</sup> (1)

[L shows among a formula the ligand which consists of a 110-phenanthroline system compound containing the ligand or at least one anion group which consists of a 22'-bipyridine system compound containing at least one anion groupX<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> may be the sameor may differ from each other -- a following general formula (e)

[Formula 7] <sup>-</sup>S-R (e)

Whether it is expressed with (R shows among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6the alkenyl group of the carbon numbers 2-6the alkoxyalkyl group that has the carbon numbers 2-12the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6cyanoor a hydrogen atom)a following general formula (f)

[Formula 8] <sup>-</sup>S-Ar (f)

The thio rate expressed with (Ar shows among a formula the aryl group which is not replaced [ the substitution of the carbon numbers 6-10 or ]) is shown.]

[Claim 3]A dye sensitizing oxide semiconductor electrode which makes claim 1 or a platinum complex of 2 come to stick to an oxide semiconductor film formed in the conductive surface.

[Claim 4]A solar cell comprising an electrode and a counter electrode of claim 3and a redox electrolysis solution in contact with those electrodes.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the solar cell containing a platinum complex useful as a sensitizer which exploits light energy efficientlythe dye sensitizing oxide semiconductor electrode using this platinum complexand this electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art]Making compoundssuch as a ruthenium

complex which has absorption in a visible region stick to the surface of oxide semiconductor such as titanium oxide and raising the utilization efficiency of light energy conventionally using the sensitization is known. However the compound used as a sensitizer until now was a metal complex which mainly has a ruthenium in the central part.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it that technical problem to provide the solar cell containing the high new metal complex the dye sensitizing oxide semiconductor electrode using it and this electrode of photoelectric conversion efficiency from visible light.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete this invention as a result of repeating research wholeheartedly that said technical problem should be solved. That is according to this invention a platinum complex expressed with a following general formula (1) is provided.

[Formula 9]  $PtL^1L^2$  (1)

The inside of [type and  $L^1$  show a ligand which consists of a 110-phenanthroline system compound containing a ligand or at least one anion group which consists of a 22'-bipyridine system compound containing at least one anion group and  $L^2$  is a following general formula (a).

[Formula 10]

It is [ whether it is expressed with (R shows among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12 the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyano or a hydrogen atom) and ] a following general formula (b).

[Formula 11]

It is [ whether it is expressed with (R shows among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12 the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyano or a hydrogen atom) and ] a following general formula (c).

[Formula 12]

It is expressed with (R and R<sup>1</sup> show among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12 the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyano or a hydrogen atom) or is a following general formula (d).

[Formula 13]

The dithio rate expressed with (R and R<sup>1</sup> show among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkoxyalkyl group which has the carbon numbers 1-12 the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyano or a hydrogen atom) is shown.]

According to this invention the platinum complex expressed with a following general formula (2) is provided.

[Formula 14]

PtLX<sup>1</sup>X<sup>2</sup> (1)

[L shows among a formula a ligand which consists of a 110-phenanthroline system compound containing a ligand or at least one anion group which consists of a 22'-bipyridine system compound containing at least one anion group X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> may be the same or may differ from each other -- a following general formula (e)

[Formula 15] <sup>-</sup>S-R (e)

Whether it is expressed with (R shows among a formula the alkyl group of the carbon numbers 1-6 the alkenyl group of the carbon numbers 2-6 the alkoxyalkyl group that has the carbon numbers 2-12 the amino alkyl group of the carbon numbers 1-12 the alkoxy carbonyl of the carbon numbers 1-6 cyano or a hydrogen atom) a following general formula (f)

[Formula 16] <sup>-</sup>S-Ar (f)

The thio rate expressed with (Ar shows among a formula the aryl group which is not replaced [ the substitution of the carbon numbers 6-10 or ]) is shown.]

According to this invention the dye sensitizing oxide semiconductor electrode which makes said platinum complex come to stick to the oxide semiconductor film formed in the conductive surface is provided.

According to this invention the solar cell comprising said electrode its counter electrode and a redox electrolysis solution in contact with those electrodes is provided further again.

[0005]

[Embodiment of the Invention] L<sup>1</sup> in said general formula (1) shows the ligand which consists of a 110-phenanthroline system compound containing

the ligand or at least one anion group which consists of a 22'-bipyridine system compound containing at least one anion group. Various kinds of publicly known things for example a carboxyl group a sulfonic group a phosphate group etc. are conventionally included by said anion group. These anion groups can be free acid groups and also can be neutralizing salt groups neutralized with salt plasticity positive ions (ion of alkaline metal such as Na and Ammonium ion etc.). The one or more number of the anion groups contained in ligand L<sup>1</sup> or L<sup>2</sup> is two or more preferably and the upper limit is usually about four. the sum total of the anion group contained in L<sup>1</sup> and the anion group contained in L<sup>2</sup> -- usually -- 1-4 -- it is 2 preferably.

[0006] What is following general formula (3) Shown in said 22'-pyridine system compound is included.

[Formula 17]

Y<sup>1</sup> and Y<sup>2</sup> may be the same or different among said formula an anion group is shown and R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may be the same or different and show a substituent. The alkyl halide group of the alkyl group of the carbon numbers 1-4 a halogen atom (chlorine bromine iodine fluoride) and the carbon numbers 1-4 etc. are included by the substituent. n and m -- 0-4 -- the number of 1-2 is shown preferably -- n+m -- 1-6 -- 2 is shown preferably. p and q show the number of 0-6 and show the number of 0-2 preferably.

[0007] When an example of said 22'-pyridine system compound is shown 22'-bipyridine 44'-dicarboxylic acid 22'-bipyridine 44'-disulfon acid 22'-bipyridine 44'-Di Linh acid 22'-pyridine- 33'-dimethyl- 44'-dicarboxylic acid (or disulfon acid or Di Linh acid) etc. are mentioned.

[0008] What is shown in said 110-phenanthroline system compound with a following general formula (4) is included.

[Formula 18]

Y<sup>1</sup> and Y<sup>2</sup> may be the same or different among said formula an anion group is shown and R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same or different and show a substituent. The alkyl halide group of the alkyl group of the carbon numbers 1-4 a halogen atom (chlorine bromine iodine fluoride) and the carbon numbers 1-4 etc. are included by the substituent. n and m -- 0-4 -- the number of 1-2 is shown preferably -- n+m -- 1-4 -- the number of 2 is shown preferably. p q and r show the number of 0-6 and show the number of 0-2 preferably.

[0009] When an example of said 110-phenanthroline system compound is

shown 110-phenanthroline 47-dicarboxylic acid 110-phenanthroline 47-disulfon acid 110-phenanthroline 47-Di Linh acid 110-phenanthroline 38-dimethyl- 47-dicarboxylic acid (or disulfon acid or Di Linh acid) etc. are mentioned.

[0010] Said  $L^2$  shows a dithio rate chosen from following general formula (a) - (d).

[Formula 19]

[Formula 20]

[Formula 21]

[Formula 22]

[0011] in said alkyl group -- the carbon number -- 1-6 -- it is 1-4 preferably. Methyl ethyl propyl butyl etc. are mentioned as the example. Said alkoxyalkyl group is expressed with a following general formula (5).

[Formula 23]

$R^1OR^2 - (5)$

the inside of said formula and  $R^1$  -- the carbon numbers 1-6 -- the alkyl group of 1-4 is shown preferably --  $R^2$  -- the carbon numbers 1-6 -- the alkylene group of 2-4 is shown preferably. the sum total carbon number of  $R^1$  and  $R^2$  -- 2-12 -- it is 3-6 preferably. As an example of an alkoxyalkyl group methoxy ethyl methoxy butyl methoxy propyl etc. are mentioned.

[0012] Said amino alkyl group is expressed with a following general formula (6).

[Formula 24]

$R^1$  and  $R^2$  show a hydrogen atom or an alkyl group among said formula. a carbon number of the alkyl group -- 1-12 -- it is 1-4 preferably.  $R^3$  -- the carbon numbers 1-6 -- an alkylene group of 2-4 is shown preferably. If an example of an amino alkyl group is

shown amino methyl amino ethyl amino butyl N-methyl-amino ethyl NN-dimethyl amino ethyl N-methyl amino butyl etc. will be mentioned.

[0013] Said alkoxy carbonyl group is expressed with a following general

formula (7).

[Formula 25]  $\text{ROCO-}$  (7)

the inside of said formula and R -- the carbon numbers 1-6 -- the alkyl group of 1-4 is shown preferably. If the example of said alkoxy carbonyl group is shown carbomethoxyethoxycarbonylbutoxycarbonyl etc. will be mentioned.

[0014] The platinum complex of said general formula (1) can be manufactured by making ligand compound  $\text{L}^2$  react after making ligand compound  $\text{L}^1$  react to a soluble platinum compound sodium [for example] tetrachloroplatinate.

[0015] L in said general formula (2) shows the ligand which consists of a 110-phenanthroline system compound containing the ligand or at least one anion group which consists of a 22'-bipyridine system compound containing at least one anion group. About the example of these ligand compound etc. the thing about said  $\text{L}^1$  and  $\text{L}^2$  can be shown.

[0016] Said  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  are following general formulas (e).

[Formula 26]

$\text{S-R}$  (e)

Whether it is come out and expressed a following general formula (f)

[Formula 27]

$\text{S-Ar}$  (f)

It comes out and the thio rate expressed is shown.

[0017] the inside of said general formula (e) and R -- the carbon numbers 1-6 -- desirable -- the alkyl group of 1-4. the carbon numbers 2-6 -- desirable -- the alkenyl group of 2-4 the carbon numbers 2-12 the alkoxyalkyl group that has 3-6 preferably and the carbon numbers 1-12 -- desirable -- the amino alkyl group of 1-8 and the carbon numbers 1-6 -- the alkoxy carbonyl group of 1-4 is shown preferably.

[0018] What was shown about said general formula (a) - (d) as an example of said alkyl group an alkoxyalkyl group an amino alkyl group and an alkoxy carbonyl group can be shown. A vinyl group an allyl group etc. can be shown as an alkenyl group. the inside of said general formula (f) and Ar -- the carbon numbers 6-10 -- the aryl group which is not replaced [the substitution of 6-8 or ] is shown preferably. As a substituent a halogen atom an amino group a cyano group etc. can be mentioned.

Phenyl tolyl xylyl naphthyl etc. are mentioned as an example of an unreplaced aryl group.

[0019] After a platinum complex expressed with said general formula (2) makes the ligand compound L react to a soluble platinum compound sodium [for example] tetrachloroplatinate it can be manufactured to make ligand compound  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  react.



[0020] A dye sensitizing semiconductor electrode of this invention is manufactured by making a platinum complex expressed with said general formula (1) or a general formula (2) stick to an oxide semiconductor film formed in the conductive surface in accordance with a publicly known method conventionally. As an oxide semiconductor a publicly known thing ( $\text{TiO}_2$ ) for example titanium oxide, zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) etc. are mentioned conventionally. Although the higher one of surface area of an oxide semiconductor is [ point / of obtaining a highly efficient cell ] preferred in order to obtain high surface area it is preferred that primary particle diameter of an oxide semiconductor is small. 1-200 nm of primary particle diameter of an oxide semiconductor is 50 nm or less preferably. The specific surface area is a 5-100- $\text{m}^2/\text{g}$  grade. In order to use an oxide semiconductor as an electrode the powder may be pelletized and sintered only by it but fixing in the shape of a film and using on the conductive surface deals with it and it is [ top ] desirable. Stable metals such as titanium and tantalum, electrically conductive glass, carbon etc. may be sufficient as the conductive surface in this case (substrate). As for thickness of an oxide semiconductor on a substrate it is desirable that it is 200-20000 nm and is at least 1000 nm.

[0021] In order to fix oxide-semiconductor particles to a substrate dipping of the substrate may be carried out to suspension of an oxide semiconductor and a slurry of a semiconducting oxide may be applied. An oxide-semiconductor slurry may use water or surface-active agent solution or may add a polyethylene glycol etc. and may improve viscosity. It is made to dry slowly on the back substrate. Next the whole substrate is calcinated in the air or under an inert atmosphere. 300-900 °C of calcination temperature is preferably performed at 400-800 °C for 1 hour. However calcination temperature must be performed below at temperature which a substrate does not damage.

[0022] Next adsorption to an oxide semiconductor electrode of a platinum complex is explained. Although a platinum complex carries out monolayer absorption of this to an oxide semiconductor electrode for the purpose it melts a platinum complex in solvent such as methanol, ethanol, acetonitrile and dimethylformamide first. What a kind of solvent has a certain amount of solubility to coloring matter and does not check adsorption to a semiconductor of a platinum complex is chosen. Next a semiconductor electrode is dipped in this solution. In order to infiltrate a solution to an inside of a porosity electrode decompression or temperature is raised and air bubbles inside an electrode are removed. Temperature is united with any of the boiling point of a solvent or

decomposition temperature of coloring matter or a low temperature. Adsorbing operation is repeated when solubility of a platinum complex is low.

[0023] A solar cell of this invention comprises:

A dye sensitizing oxide semiconductor electrode produced by making it above.

The counter-electrode.

A redox electrolysis solution in contact with those electrodes.

As a solvent of an electrolysis solution in this case it is inertness electrochemically and enough substances which can carry out the quantity dissolution are expected an electrolyte in acetonitrile propylene carbonate etc. . A substance which can convey an electric charge by a redox couple of ion stable about an electrolyte and can convey inter-electrode at sufficient speed is desired. As a redox couple there are  $I^-/I_3^-$ ,  $Br^-/Br_3^-$  and quinone / hydroquinone pair for example iodine is mixed with ammonium salt of iodine when building an  $I^-/I_3^-$  pair. A positive ion chooses what an electrolyte tends to dissolve in a solvent. Material with catalyst ability to which reduction reactions of oxidation type redox such as  $I_3^-$  ion are made to perform by sufficient earliness about a counter-electrode is desired for example there are an electrode etc. which grasped platinum or this to a conductive material. When creating a cell eventually an electric field solution containing redox is inserted between an electrode and a counter electrode to which coloring matter was made to stick and it closes by a sealing compound. The above work must be performed under conditions which are not made to be thoroughly touched with moisture and oxygen in the air.

[0024]

[Example] Next an example explains this invention still in detail. In the example shown below each size of the cell to measure used 1x1 cm. As a filter using the xenon lamp of 500W as a light source a 420-nm cutoff filter (about 50mW/[cm]<sup>2</sup>) was used. Measurement of a short-circuit current open circuit voltage and a form factor was performed using the potentiostat provided with the zero shunt ammeter.  $TiO_2$  oxide-semiconductor powder used the commercial item (Japanese aerosol P-25 surface area 55m<sup>2</sup>/g). It mixed with water the acetylacetone and the surface-active agent and oxide powder was made into slurry form. It applied so that it might become predetermined thickness after calcinating this slurry on electrically conductive glass (F-SnO<sub>2</sub> 10 ohm/sq). Each calcination was performed in 500 °C and the 1-hour air and created the oxide semiconductor electrode. A platinum complex is dissolved in ethanol by the concentration of 100 mg/100 ml an oxide

semiconductor electrode is put in this it flowed back for 1 hour and 80 \*\* of platinum complexes were made to stick to an electrode. It was made to dry at a room temperature after that. As a counter electrode the electrically conductive glass which vapor-deposited platinum by a thickness of 20 nm was used. The redox couple used  $I^-/I_3^-$ . As a solvent the mixed liquor of ethylene carbonate (80vol%) and acetonitrile (20vol%) was used using tetrapropylammonium iodide (0.46M) and iodine (0.06M) as a solute.

[0025] Example 1 tetra[ 500 mg of sodium ] chloroplatinate and 294 mg of 44'-dicarboxy-22'-bipyridines are melted in 50 ml of water and heating boil is carried out for 4 hours. The precipitate to generate is filtered after cooling and dichloro(44'-dicarboxy-22'-bipyridine) platinum (II) is obtained. A quinoxaline 23-dithio RATO solution is added to the solution made into alkalinity with the potassium hydrate of obtained dichloro(44'-dicarboxy-22'-bipyridine) platinum (II) and it is further made acidity. Thus the 44'-dicarboxy-22'-bipyridine (22'-bipyridine 44'-dicarboxylic acid) and the platinum complex which makes quinoxaline 23-dithio RATO a ligand were obtained. The electrode of the visible optical response was obtained by making this platinum complex stick to the titanium oxide porous membrane created in the electrically-conductive-glass surface. On both sides of the electrolytic solution the solar cell was constituted between this electrode and the counter-electrode which vapor-deposited platinum on the electrically-conductive-glass surface. As a result the photoelectric current of short-circuit current 6.14 mA/cm<sup>2</sup> open-circuit-voltage 0.6V and FF 0.71 was able to be taken out from this cell under the false sunlight exposure of AM1.5. Said AM shows the amount of passing air AM1.5 is equivalent to the sunlight of 48 degrees of zenith angle and FF is a form factor. [Maximum output/(short-circuit current x open circuit voltage)] is shown.

[0026] In example 2 Example 1 it experimented similarly except having used the 47-dicarboxy-110-phenanthroline instead of the 44'-dicarboxy-22'-bipyridine. As a result the photoelectric current of short-circuit current 5.02 mA/cm<sup>2</sup> open-circuit-voltage 0.6V and FF 0.76 was able to be taken out from the obtained solar cell.

[0027]

[Effect of the Invention] Since it stuck to the platinum complex realized by this invention to a semiconductor surface effectively with anion groups such as the carboxyl group it became possible by having a broad optical absorption field and a big absorbancy index to attain high photoelectric conversion efficiency.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247546

(P2001-247546A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 D 213/79		C 0 7 D 213/79	4 C 0 5 5
241/44		241/44	4 C 0 6 5
471/04	1 1 2	471/04	1 1 2 T 4 H 0 5 0
H 0 1 L 31/04		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 M 14/00		C 0 7 F 15/00	F 5 H 0 3 2
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-64059 (P2000-64059)

(22) 出願日 平成12年3月8日 (2000.3.8)

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 杉原 秀樹

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 原 浩二郎

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 佐山 和弘

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 増感剤として有用な白金錯体

(57) 【要約】

【課題】 可視光からの光電変換効率の高い新しい金属錯体、それを用いた色素増感酸化半導体電極及びこの電極を含む太陽電池を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表される白金錯体。

【化1】  $PtL^1L^2$  (1)

〔式中、 $L^1$ は少なくとも1つのアニオン基を含有する2, 2'-ビピリジン系化合物からなる配位子又は少なくとも1つのアニオン基を含有する1, 10-フェナントロリン系化合物からなる配位子を示し、 $L^2$ はジチオレートを示す〕導電性表面に形成された酸化半導体膜に前記白金錯体を吸着させてなる色素増感酸化半導体電極及びこの電極と、その対極と、それらの電極に接触するレドックス電解液とから構成されることを特徴とする太陽電池。

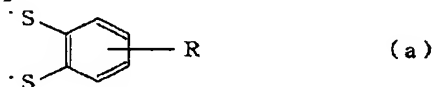
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）で表される白金錯体。

【化1】  $PtL^1L^2$  (1)

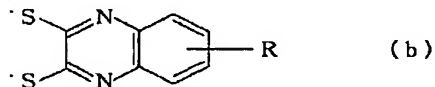
〔式中、 $L^1$ は少なくとも1つのアニオン基を含有する2, 2'-ビピリジン系化合物からなる配位子又は少なくとも1つのアニオン基を含有する1, 10-フェナントロリン系化合物からなる配位子を示し、 $L^2$ は下記一般式（a）

【化2】



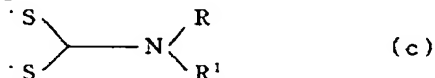
（式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す）で表されるか、下記一般式（b）

【化3】



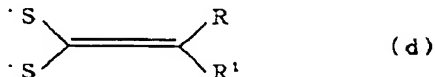
（式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す）で表されるか、下記一般式（c）

【化4】



（式中、R及び $R^1$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す）で表される、又は下記一般式（d）

【化5】



（式中、R及び $R^1$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す）で表されるジチオレートを示す）

【請求項2】 下記一般式（2）で表される白金錯体。

【化6】  $PtLX^1X^2$  (1)

〔式中、Lは少なくとも1つのアニオン基を含有する2, 2'-ビピリジン系化合物からなる配位子又は少なくとも1つのアニオン基を含有する1, 10-フェナントロリン系化合物からなる配位子を示し、 $X^1$ 及び $X^2$

は同一又は異っていてもよく、下記一般式（e）

【化7】  $\cdot S-R$  (e)

（式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す）で表されるか又は下記一般式（f）

【化8】  $\cdot S-Ar$  (f)

（式中、Arは炭素数6～10の置換又は未置換のアリール基を示す）で表されるチオレートを示す）

【請求項3】 導電性表面に形成された酸化物半導体膜に請求項1又は2の白金錯体を吸着させてなる色素増感酸化物半導体電極。

【請求項4】 請求項3の電極と、その対極と、それらの電極に接触するレドックス電解液とから構成されることを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光エネルギーを効率よく利用する増感剤として有用な白金錯体、この白金錯体を用いた色素増感酸化物半導体電極及びこの電極を含む太陽電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、酸化チタン等の酸化物半導体の表面に可視領域に吸収をもつルテニウム錯体等の化合物を吸着させてその増感作用を使って光エネルギーの利用効率を向上させることは知られている。しかしながら、これまでに増感剤として使用されている化合物は主にルテニウムを中心部にもつ金属錯体であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、可視光からの光電変換効率の高い新しい金属錯体、それを用いた色素増感酸化物半導体電極及びこの電極を含む太陽電池を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、下記一般式（1）で表される白金錯体が提供される。

【化9】  $PtL^1L^2$  (1)

〔式中、 $L^1$ は少なくとも1つのアニオン基を含有する2, 2'-ビピリジン系化合物からなる配位子又は少なくとも1つのアニオン基を含有する1, 10-フェナントロリン系化合物からなる配位子を示し、 $L^2$ は下記一般式（a）

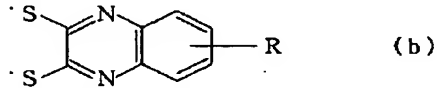
【化10】



（式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～1

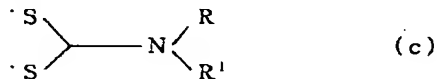
2を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す)で表されるか、下記一般式(b)

【化11】



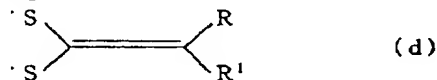
(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す)で表されるか、下記一般式(c)

【化12】



(式中、R及びR<sup>1</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す)で表される、又は下記一般式(d)

【化13】



(式中、R及びR<sup>1</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す)で表されるジチオレートを示す]

また、本発明によれば、下記一般式(2)で表される白金錯体が提供される。

【化14】



(式中、Lは少なくとも1つのアニオン基を含有する2, 2'-ビピリジン系化合物からなる配位子又は少なくとも1つのアニオン基を含有する1, 10-フェナントロリン系化合物からなる配位子を示し、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は同一又は異なっていてもよく、下記一般式(e)

【化15】  $\cdot S-R$  (e)

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～12を有するアルコキシアルキル基、炭素数1～12のアミノアルキル基、炭素数1～6のアルコシカルボニル、シアノ又は水素原子を示す)で表されるか又は下記一般式(f)

【化16】  $\cdot S-Ar$  (f)

(式中、Arは炭素数6～10の置換又は未置換のアリール基を示す)で表されるチオレートを示す]

さらに、本発明によれば、導電性表面に形成された酸化

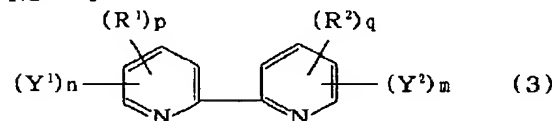
物半導体膜に前記白金錯体を吸着させてなる色素増感酸化物半導体電極が提供される。さらにまた、本発明によれば、前記電極と、その対極と、それらの電極に接触するレドックス電解液とから構成されることを特徴とする太陽電池が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)におけるL<sup>1</sup>は、少なくとも1つのアニオン基を含有する2, 2'-ビピリジン系化合物からなる配位子又は少なくとも1つのアニオン基を含有する1, 10-フェナントロリン系化合物からなる配位子を示す。前記アニオン基には、従来公知の各種のもの、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が包含される。これらのアニオン基は、遊離酸基であることができる他、塩形成性陽イオン(Na、K等のアルカリ金属のイオン、アンモニウムイオン等)で中和された中和塩基であることができる。配位子L<sup>1</sup>又はL<sup>2</sup>中に含まれるアニオン基の数は1つ以上、好ましくは2つ以上であり、その上限値は、通常、4つ程度である。L<sup>1</sup>に含まれているアニオン基とL<sup>2</sup>に含まれているアニオン基の合計は、通常、1～4、好ましくは2である。

【0006】前記2, 2'-ビピリジン系化合物には、下記一般式(3)示されるものが包含される。

【化17】

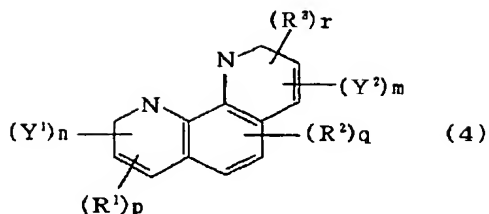


前記式中、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は同一又は異なっていてもよく、アニオン基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なっていてもよく、置換基を示す。置換基には、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素、フッ素)、炭素数1～4のハロゲン化アルキル基等が包含される。n及びmは0～4、好ましくは1～2の数を示し、n+mは1～6、好ましくは2を示す。p及びqは0～6の数を示し、好ましくは0～2の数を示す。

【0007】前記2, 2'-ビピリジン系化合物の具体例を示すと、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジスルホン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジリン酸、2, 2'-ビピリジン-3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボン酸(又はジスルホン酸もしくはジリン酸)等が挙げられる。

【0008】前記1, 10-フェナントロリン系化合物には、下記一般式(4)で示されるものが包含される。

【化18】

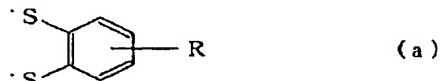


前記式中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は同一又は異なってもよく、アニオン基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は同一又は異なってもよく、置換基を示す。置換基には、炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素、フッ素）、炭素数1~4のハロゲン化アルキル基等が包含される。 $n$  及び  $m$  は0~4、好ましくは1~2の数を示し、 $n+m$  は1~4、好ましくは2の数を示す。 $p$ 、 $q$  及び  $r$  は0~6の数を示し、好ましくは0~2の数を示す。

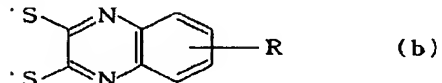
【0009】前記1, 10-フェナントロリン系化合物の具体例を示すと、1, 10-フェナントロリン-4, 7-ジカルボン酸、1, 10-フェナントロリン-4, 7-ジスルホン酸、1, 10-フェナントロリン-4, 7-ジリン酸、1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジメチル-4, 7-ジカルボン酸（又はジスルホン酸もしくはジリン酸）等が挙げられる。

【0010】前記L<sup>2</sup>は、下記一般式（a）~（d）の中から選ばれるジチオレートを示す。

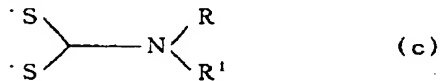
【化19】



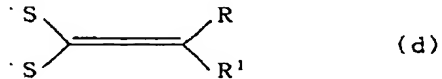
【化20】



【化21】



【化22】



【0011】前記アルキル基において、その炭素数は1~6、好ましくは1~4である。その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられる。前記アルコキシアルキル基は、下記一般式（5）で表される。

【化23】



前記式中、 $R^1$  は炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキル基を示し、 $R^2$  は炭素数1~6、好ましくは2~

4のアルケニル基を示す。 $R^1$  と  $R^2$  の合計炭素数は2~12、好ましくは3~6である。アルコキシアルキル基の具体例としては、メトキシエチル、メトキシブチル、メトキシプロピル等が挙げられる。

【0012】前記アミノアルキル基は、下記一般式（6）で表される。

【化24】



前記式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は水素原子又はアルキル基を示す。そのアルキル基の炭素数は1~12、好ましくは1~4である。 $R^3$  は炭素数1~6、好ましくは2~4のアルケニル基を示す。アミノアルキル基の具体例を示すと、アミノメチル、アミノエチル、アミノブチル、N-メチル-アミノエチル、N, N-ジメチルアミノエチル、N-メチルアミノブチル等が挙げられる。

【0013】前記アルコキシカルボニル基は、下記一般式（7）で表される。

【化25】  $ROCO-$  (7)

前記式中、Rは炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキル基を示す。前記アルコキシカルボニル基の具体例を示すと、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等が挙げられる。

【0014】前記一般式（1）の白金錯体は、可溶性白金化合物、例えば、テトラクロロ白金酸ナトリウムに配位子化合物L<sup>1</sup>を反応させた後、配位子化合物L<sup>2</sup>を反応させることによって製造することができる。

【0015】前記一般式（2）におけるLは、少なくとも1つのアニオン基を含有する2, 2'-ビピリジン系化合物からなる配位子又は少なくとも1つのアニオン基を含有する1, 10-フェナントロリン系化合物からなる配位子を示す。これらの配位子化合物の具体例などに関しては、前記L<sup>1</sup> 及び L<sup>2</sup> に関するものを示すことができる。

【0016】前記X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は、下記一般式（e）

【化26】



で表されるか又は下記一般式（f）

【化27】



で表されるチオレートを示す。

【0017】前記一般式（e）中、Rは炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキル基、炭素数2~6、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素数2~12、好ましくは3~6を有するアルコキシアルキル基、炭素数1~12、好ましくは1~8のアミノアルキル基、炭素数1~6、好ましくは1~4のアルコキシカルボニル基を示す。

【0018】前記アルキル基、アルコキシアルキル基、

アミノアルキル基及びアルコキシカルボニル基の具体例としては、前記一般式 (a) ~ (d) に関して示したものを示すことができる。また、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基等を示すことができる。前記一般式 (f) 中、Ar は炭素数 6 ~ 10、好ましくは 6 ~ 8 の置換又は未置換のアリール基を示す。置換基としては、ハロゲン原子や、アミノ基、シアノ基等を挙げることができる。未置換のアリール基の具体例としては、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル等が挙げられる。

【0019】前記一般式 (2) で表される白金錯体は、可溶性白金化合物、例えば、テトラクロロ白金酸ナトリウムに配位子化合物 L を反応させた後、配位子化合物 X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> を反応させることに製造することができる。

【0020】本発明の色素増感半導体電極は、従来公知の方法に従って、導電性表面に形成された酸化物半導体膜に、前記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される白金錯体を吸着させることによって製造される。酸化物半導体としては、従来公知のもの、例えば、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) や、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ、(SnO<sub>2</sub>)、酸化インジウム (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ニオブ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 等が挙げられる。高性能の電池を得る点からは、酸化物半導体の表面積は高い方が好ましいが、高表面積を得るためには、酸化物半導体の 1 次粒子径が小さいことが好ましい。酸化物半導体の 1 次粒子径は、1 ~ 200 nm、好ましくは 50 nm 以下である。その比表面積は、5 ~ 100 m<sup>2</sup>/g 程度である。酸化物半導体を電極とするには、その粉末をそれだけでペレット化して焼結してもよいが、導電性表面上に膜状に固定化して用いるのが取扱い上好ましい。この場合の導電性表面 (基板) は、チタンやタンタルなどの安定な金属や、導電性ガラス、カーボン等でもよい。基板上的酸化物半導体の厚さは 200 ~ 20,000 nm であり、少なくとも 1000 nm であることが望ましい。

【0021】酸化物半導体粒子を基板に固定するには、酸化物半導体の懸濁液に基板をディッピングしてもいいし、半導体酸化物のスラリーを塗布してもよい。酸化物半導体スラリーは水または界面活性剤水溶液を用いたり、ポリエチレングリコールなどを添加して粘性を高めてもよい。その後基板上でゆっくり乾燥させる。次に基板ごと空気中又は不活性雰囲気下で焼成を行う。焼成温度は 300 ~ 900 °C、好ましくは 400 ~ 800 °C で 1 時間行う。ただし、焼成温度は基板が損傷しない温度以下で行なわなければならない。

【0022】次に、白金錯体の酸化物半導体電極への吸着について説明する。白金錯体は、これを酸化物半導体電極に単分子吸着させるが、このためには、まず、白金錯体をメタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの溶媒に溶かす。溶媒の種類は、色素に対しある程度の溶解度を持ち、かつ白金錯体の半導体への吸着を阻害しないものを選ぶ。次に、半導体電

極をこの溶液に浸す。溶液を多孔質な電極の内部までしみ込ませるために、減圧、または温度を上げて電極内部の気泡を除去する。温度は溶媒の沸点または色素の分解温度のいずれか低い温度にあわせる。白金錯体の溶解度が低い場合は、吸着操作を繰り返す。

【0023】本発明の太陽電池は、前記のようにして得られる色素増感酸化物半導体電極と、その対電極と、それらの電極に接触するレドックス電解液とから構成される。この場合の電解液の溶媒としては、電気化学的に不活性で、かつ電解質を充分な量溶解できる物質が望まれる、例えば、アセトニトリルや炭酸プロピレンなどがある。電解質については安定なイオンのレドックス対で電荷を充分な速度で電極間を輸送できる物質が望まれる、レドックス対としては I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> や Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup>、キノン/ヒドロキノン対がある、例えば I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 対をつくるときには沃素のアンモニウム塩と沃素を混合する。陽イオンは電解質が溶媒に溶解しやすいものを選択する。対電極については I<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンなどの酸化型レドックスの還元反応を充分な早さでおこなわせる触媒能を持った材料が望まれる、例えば白金又はこれを導電性材料に把持した電極などがある。最終的に電池を作成するときには色素を吸着させた電極と対極との間にレドックスを含む電解液をはさみ、シール剤で封止する。以上の作業は空気中の水分や酸素を完全に触れさせないような条件下でおこなわなければならない。

#### 【0024】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下に示す実施例においては、測定する電池の大きさはいずれも 1 × 1 cm を用いた。光源としては 500 W のキセノンランプを用いた、フィルターとしては 420 nm カットオフフィルター (約 50 mW/cm<sup>2</sup>) を用いた。短絡電流、開放電圧、形状因子の測定は無抵抗電流計を備えたポテンシオスタットを用いて行った。TiO<sub>2</sub> 酸化物半導体粉末は市販品 (日本エアロゾル、P-25、表面積 55 m<sup>2</sup>/g) を用いた。酸化物粉末は、水、アセチルアセトン、界面活性剤と混合しスラリー状にした。このスラリーを導電性ガラス (F-SnO<sub>2</sub>、10 Ω/sq) 上に焼成後に所定の膜厚になるように塗布した。焼成はいずれも 500 °C、1 時間空気中でおこない酸化物半導体電極を作成した。白金錯体をエタノールに 100 mg/100 ml の濃度で溶解し、この中に酸化物半導体電極を入れて、80 °C、1 時間還流して白金錯体を電極に吸着させた。その後室温で乾燥させた。対極としては白金を 20 nm の厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。レドックス対は I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> を用いた。溶質としてはテトラプロピルアンモニウムヨード (0.46 M) と沃素 (0.06 M) を用い、溶媒としてはエチレンカーボネイト (80 vol %) とアセトニトリル (20 vol %) の混合液を用いた。

#### 【0025】実施例 1



テトラクロロ白金酸ナトリウム500mgと4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン294mgを50mlの水に溶かし4時間加熱沸騰させる。冷却後、生成する沈殿を濾過しジクロロ(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン)白金(II)を得る。得られたジクロロ(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン)白金(II)の水酸化カリウムでアルカリ性にした水溶液にキノキサリン-2,3-ジチオラート溶液を加え、さらに酸性にする。このようにして、4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン(2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸)と、キノキサリン-2,3-ジチオラートを配位子とする白金錯体を得た。この白金錯体を導電性ガラス表面に作成した酸化チタン多孔質膜に吸着させることにより可視光応答性の電極を得た。この電極と、導電性ガラス表面に白金を蒸着した対電極との間に電解質溶液をはさみ太陽電池を構成した。その結果、この電池からは、AM1.5の擬似太陽光照射下において、短絡電流6.14mA/cm<sup>2</sup>、開

放電圧0.6V、FF0.71の光電流を取り出すことができた。なお、前記AMは通過空気量を示し、AM1.5は天頂角48°の太陽光に相当し、FFは形状因子〔最大出力/(短絡電流×開放電圧)〕を示す。

#### 【0026】実施例2

実施例1において、4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジンの代りに4,7-ジカルボキシ-1,10-フェナントロリンを用いた以外は同様にして実験を行った。その結果、得られた太陽電池から、短絡電流5.02mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧0.6V、FF0.76の光電流を取り出すことができた。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明により実現された白金錯体はそのカルボキシル基等のアニオン基によって半導体表面に効果的に吸着することができるため、幅広い光吸収領域と大きな吸光係数をもつことにより、高い光電変換効率を達成することが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 // C 0 7 F 15/00	識別記号	F I H O 1 L 31/04	テームコード(参考) Z
(72) 発明者 荒川 裕則 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内		F ターム(参考) 4C055 AA01 BA01 CA02 CA06 DA37 DA47 DA57 DB15 EA01 GA02	
(72) 発明者 アシュラフル イスラム 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内		4C065 AA04 AA19 BB09 CC01 DD02 EE02 HH02 HH08 HH10 JJ09 JJ10 KK02 KK08 LL09 LL10 PP01 QQ09	
(72) 発明者 ロク プラタブ シング 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内		4H050 AA01 AA03 AB78 AB91 AB99 WB11 WB14 WB21 5F051 AA14 FA03 FA04 FA07 5H032 AA06 AS16 EE02 EE16 EE17 EE20	